

团体标准《食品 多氯萘的测定 同位素稀释高分辨气相色谱
-高分辨质谱法（征求意见稿）》编制说明

《食品 多氯萘的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱
法（征求意见稿）》标准编制组

2023年8月

目 录

一、项目背景	1
1. 任务来源	1
2. 工作过程	1
二、编制必要性	2
1. 多氯萘危害	2
2. 相关环保标准和环保工作的需要	3
3. 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	4
三、国内外相关标准研究现状	5
1. 国外相关标准研究	5
2. 国内文献资料	6
3. 国内方法标准	7
四、标准制修订的基本原则和技术路线	7
1. 标准制修订的基本原则	7
2. 标准制修订的技术路线	7
五、主要技术要点说明	8
六、应用案例分析	21
八、参考文献	25

一、项目背景

1. 任务来源

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国食品安全法》，落实《食品安全标准与监测评估“十四五”规划（2021-2025年）》工作部署，保护生态环境，保障人体健康，推动形成相对完善的食品安全风险评估管理规范和技术指南体系，为食品中危害因素的风险评估提供法规标准基础，参照《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》（GB 5009.205-2013）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）等现标准制修订相关要求。中国科学院生态环境研究中心、中国科学院大学、北京工业大学、国家食品安全风险评估中心、中国环境监测总站、湖北省生态环境监测中心站、生态环境部固体废物与化学品管理技术中心等单位联合编制了《食品 多氯萘的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法（征求意见稿）》（以下简称“标准”）。

2. 工作过程

2.1 立项

2022年1月初，标准主编单位向北京环境科学学会提交团体标准立项申请，介绍了标准编制的背景、目的和必要性，并阐明了标准的主要技术内容及拟采取的研究路线，经评审后于1月底获批立项。

2.2 开题报告与初稿

标准立项后，由标准主编单位牵头，组织参与编制单位对目前国内外食品中多氯萘的监测方法进行了充分调研，同时对前期研究基础进行梳理总结，凝练出食品中多氯萘测定的高分辨气相色谱高分辨质谱法，并选择了不同类型食品样品进行实验室测定，编制了《食品多氯萘的测定 高分辨气相色谱/高分辨质谱法（征求意见稿）》的结构框架，撰写了开题论证报告和标准草案。

2.3 开题论证

2023年4月初，本标准开题论证报告和标准草案通过了北京市环境科学学会组织的专家论证，评审专家针对标准结构框架和初步内容提出修改建议。

2.4 征求意见稿审查

标准编制组按照开题论证意见逐步修改完善，在确定本标准工作定位和指导原则的基础上，对食品中多氯萘分析方法的适用范围和技术流程进行详细描述，最终形成《食品 多氯萘的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法（征求意见稿）》，2023年7月18日，北京市环境科学学会组织召开标准征求意见稿技术审查会，会议通过该标准征求意见稿的技术审查，建议公开征求意见。此外，本标准编制过程中选择了不同类型食品样品进行实验室测定，并编写了详细的技术报告，检验标准可操作性。

二、编制必要性

1. 多氯萘危害

多氯萘（Polychlorinated aphanthenes, PCNs），分子式 $C_{10}H_{(0-8)}Cl_{(0-8)}$ ，化学结构图见图1。多氯萘是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的化合物的总称，共有75种同类物。PCNs的蒸汽压范围为 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.1 \text{ Pa}$ (25°C)，不溶于水，可溶于有机溶剂，具有半挥发性，可在全球范围内传输和分布；具有长距离迁移的特性，在极地的大气、沉积物以及生物样品中也普遍检出；具有较高的亲脂性，易于在食物链中被生物富集放大；具有化学稳定性、耐热性、绝缘性和绝热性，能持久地存在于环境介质中。

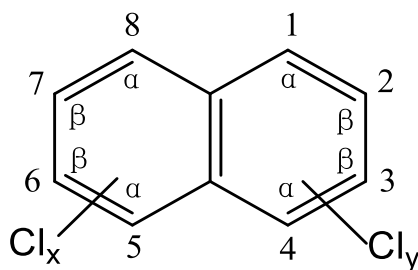


图1 多氯萘的化学结构图

PCNs 是共平面同类物，类似毒性最强的 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二恶英（2,3,7,8-TCDD），能够产生 EROD（ethoxyresorufin o-deethylase）和 AHH

(arylhydrocarbon hydroxylase) 等酶反应, 具有胚胎毒性、肝毒性、免疫毒性、皮肤损害、致畸和致癌等毒性。通过在鱼体和老鼠肝肿瘤细胞的 PCNs 毒性实验发现, 毒性主要由五氯, 六氯和七氯代同类物引起, 其中六氯萘同类物中 CN63, -66/67 和-69 是主要的毒性来源, 这些同类物的相对毒性当量因子 (REP) 值为 0.002。从总体上看, 在 75 种同类物中, 取代位为 2-、3-、6-、7-位上的有 3 个或 4 个氯取代的同类物, 即 TeCN48、PeCN54、HxCN66、-67、-68、-69、-70、-71 及 HpCN73 等具有类似于二恶英类的毒性, 其中, HpCN73 是相对毒性最强的一种同类物, 它的相对毒性当量因子为 0.003。PCNs 对人体健康具有潜在危害, 据报道高剂量暴露可导致氯痤疮等症状。

PCNs 于 2015 年被正式列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附件 A 和附件 C。已有研究表明 PCNs 具有与二噁英相似的毒性和环境持久性, 对人体健康具有潜在危害。膳食摄入被认为是普通人群 PCNs 暴露的主要途径之一。目前对 PCNs 膳食暴露的关注非常少, 仅有少量文章报道了几个欧洲国家食品中 PCNs 的浓度水平和初步的健康风险评估。但是, 这些研究仅仅关注了 75 种 PCNs 中的一部分同类物, 主要针对 CN52/60、CN53、CN66/67、CN68、CN69、CN71/72、CN73、CN74 和 CN75 这 12 同类物, 这可能导致整体的食品中 PCNs 污染水平和潜在的健康风险评估存在低估。几个欧洲国家报道的 PCNs 通过膳食暴露的潜在健康风险均较低, 而我国相关的报道几乎还处于空白状态, 亟需开展食品中 PCNs 的浓度水平及膳食暴露评估相关的研究。

2. 相关环保标准和环保工作的需要

膳食摄入被认为是普通人群 PCNs 暴露的主要途径之一。目前关于膳食中 PCNs 污染特征相关的研究尚不全面系统, 国外相关的研究仅仅关注了部分 PCNs 同类物, 而国内研究主要集中在水产和海产品, 尚未针对全国总膳食中 PCNs 浓度水平和同类物分布特征展开系统研究, 普通人群通过膳食摄入的健康风险尚不明确。目前, 国内还没有膳食中多氯萘的相关控制标准。对多氯化萘的风险进行评估可以看出, 由于这类化学品具有远距离环境迁移的特性, 可能对人类健康和环境产生重大不利影响, 因此必须采取相应的监测控制行动。

膳食多氯萘高分辨气相色谱/高分辨质谱测定技术提供了复杂样品基质中提取、净化、分离、测定多氯萘的方法, 对于评估膳食摄入健康风险, 系统研究全

国总膳食中 PCNs 浓度水平和同类物分布特征，制定符合国情的食品安全战略及法律法规具有重大的意义。

3. 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

PCNs的分析方法目前尚没有全球认可的国际标准方法，对于具有数据可比对性的PCNs采样和分析需要建立标准化方法，而且PCNs的分析也同样具有挑战性，同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱技术是目前PCNs分析的最准确方法。

近年来人们在环境样品中PCNs的分析上取得了很大的进展。2002年同位素标记的PCNs标准物质的利用，对PCNs的分析提供了更为合适的标准，可以采用同位素稀释法分析PCN同类物，并用内标法对其它PCN同类物进行校正。第一篇应用 ^{13}C -PCNs同位素标记物的论文发表在2004年。目前可用的 ^{13}C -PCNs同位素标记物包括TeCN42、-27，PeCN52，HxCN67、-64，HpCN73 和OCN75。

鉴于并没有标准的PCNs的分析测定方法，为了消除不同实验室发表的采用不同的仪器和定量方法得到的实验数据，环境样品中PCNs的分析到目前已经进行了两次国际比对研究。在2003年组织了第一次国际比对试验，对现有的PCNs分析方法进行了评估。共有9个实验室参加，主要对Halowax溶液的总PCNs含量和一些单个同类物进行定量，对PCNs总含量的实验结果基本上一致（除一个实验室外），其相对标准偏差（RSD）为11%，对于单个同类物的值变化较大，RSDs值在20-40%之间。由于可供使用的 ^{12}C 和 ^{13}C -PCNs的标准品很少，所以同位素稀释法在PCNs的分析测定方面应用并不多。第二次国际比对实验主要是分析1944排水沟沉积物标准参考物质（SRM）和1649 城市灰尘的SRM中PCNs的实验结果，与第一次比对实验相比，仅有较少的5个实验室参加了这次实验，但这些实验室的对Halowax溶液和SRM标准参考物质的实验结果具有很好的一致性，RSD值在10%左右或更低。这样的国际比对实验应该继续进行，并邀请更多的实验室参加进来，也可以对大气、生物等环境样品基质进行检测，特别是应响应全球POP公约的要求对PCNs进行全球性的检测。

高分辨气相色谱/高分辨质谱联用（HRGC/HRMS）因其兼具色谱的高分离度和质谱的高分辨能力，已成为环境样品中痕量有机污染物准确性和定量的优选技术，目前已在空气、土壤、沉积物和生物等环境样品PCNs分析中广泛应用。

具体来说，在提取样品之前加入 ^{13}C 标记的标准物质，能够校准在前处理过程中目标物质的损失，确保检测结果的准确性。回收标、净化内标和目标化合物之间存在保留时间的相对关系，方便在复杂环境样品中快速定性。另外，HRMS的分辨率能够达到10000以上，对复杂环境介质中的目标化合物具有较好的选择性，减少了复杂环境样品中基质带来的干扰，且检出限比GC-LRMS低2~3个数量级，更适用于复杂环境介质中超痕量污染物的分析。采用HRGC-HRMS分析方法是目前检测食品等低浓度水平样品中PCNs的理想方法。

三、国内外相关标准研究现状

1. 国外相关标准研究

国外尚无食品 PCNs 分析标准方法，以往文献研究仅报道部分同类物分析方法。二恶英和二恶英类化合物分析标准方法的制定主要针对环境和工业源样品，且主要集中在少数发达国家。表 1 为国外二恶英及二恶英类化合物检测标准。

表1 国外二恶英及二恶英类化合物检测标准

方法	目标物	适用范围	年份	国别
EN 1948-1,2,3	PCDD/Fs	废气	1997	欧盟
VDI 3498	PCDD/Fs, dl-PCBs	大气	2002	德国
VDI 3499	PCDD/Fs, dl-PCBs	废气	1990	德国
JIS K0311	PCDD/Fs, dl-PCBs	废气	1999	日本
JIS K0312	PCDD/Fs, dl-PCBs	废水	1999	日本
EPA TO-9A	PCDD/Fs	大气	1999	美国
EPA 23A	PCDD/Fs	废气	1997	美国

EPA Method 1613B	PCDD/Fs	水、土壤、底泥、污泥、 组织	1997	美国
EPA 8280B	PCDD/Fs	水、土壤、飞灰、化学废 物	1998	美国
EPA 8290A	PCDD/Fs	土壤、底泥、飞灰、水、 污泥、脂肪组织	1998	美国
EPA 1668A	PCBs	水、土壤、底泥、生物固 体、组织	1999	美国
EPS 1/RM/19	PCDD/Fs	纸浆	1992	加拿 大

2. 国内文献资料

早期PCNs的检测大多采用气相色谱-电子捕获检测器（GC-ECD）。近年来随着分析仪器的快速发展，PCNs的分析方法也得到了很大的改进，气相色谱/质谱联用技术成为PCNs分析常用的技术手段，电子捕获负化学电离源（ECNI）的使用，也较大地提高了高氯代同类物的响应，但对于低氯代同类物的响应却比较低。然而，GC-MS技术在复杂环境基质中PCNs含量非常低时，在选择性和灵敏度方面与HRGC/HRMS技术仍有较大的差距。

近年来，气相色谱/三重四极串联质谱技术（GC-MS/MS）发展较快，已在环境样品痕量持久性有机污染物的分析研究中有所应用。色谱柱：DB-5MS（60 m × 250 μm i.d. × 0.25 μm）（J&W，美国Agilent公司）。进样口温度：280 °C；进样方式：多模式进样口（MMI），不分流；进样体积：1 μL。恒流模式，柱流量：1.0 mL/min。升温程序：初始温度100 °C，保持1 min，以20 °C/min 升温至180 °C 并保持1min，再以2 °C/min 升温至290 °C，以10 °C/min 升温至300 °C 并保持8min。碰撞气流速：氦气 2.25 mL/min，氮气1.5 mL/min。

同位素稀释HRGC/HRMS技术是目前环境中痕量POPs准确定性和定量的最佳技术。简要的分析过程如下：样品首先加入¹³C₁₀-PCNs混合同位素标，然后用250 mL甲苯进行索氏提取，提取时间约为24小时。然后，浓缩样品提取液，并进行柱色谱净化，包括多层硅胶柱净化和碱性氧化铝柱净化。最终，样品通过旋

转蒸发和氮吹浓缩至约20 μL 。仪器分析前，加入 $^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs标准溶液，用于回收率的计算。采用HRGC与DFS高分辨质谱联用进行PCNs的定性和定量分析。

表2 PCNs的检测离子

PCNs 同系物	Trace 1	Trace 2
MonoCN	162.0236	164.0207
DiCN	195.9847	197.9817
TriCN	229.9457	231.9427
TetraCN	265.9038	267.9008
PentaCN	299.8648	301.8618
HexaCN	333.8258	335.8229
HeptaCN	367.7868	369.7839
OctaCN	401.7479	403.7449

3. 国内方法标准

目前，国内尚无食品中多氯萘的相关检测标准。可供参考的类似标准仅有《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》（GB 5009.205-2013）。

四、标准制修订的基本原则和技术路线

1. 标准制修订的基本原则

标准的修订原则既参考国际上最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保制订的标准方法具有科学性、先进性、可行性和可操作性。

2 标准制修订的技术路线

本标准的修订是在查阅国内外相关文献的基础上，编制标准草稿，进行试验的准备、开展试验及对试验结果进行分析，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿的修订工作。通过对标准送审稿初审及技术评审，按技术评审意见对标准文

本及编制说明进行修改完善。图2为标准制修订的技术路线示意图。

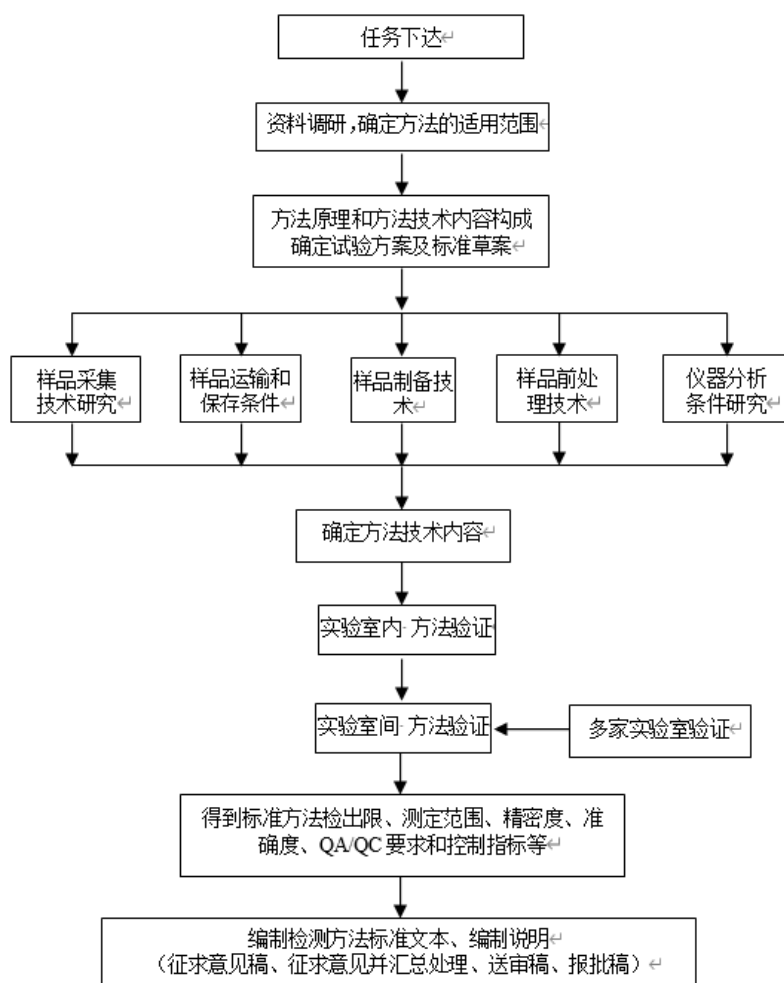


图2 标准制修订的技术路线示意图

五、主要技术要点说明

1 适用范围

本标准规定了测定食品中多氯萘的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于肉类、蛋类、乳制品类、水产类、谷物类、豆类、蔬菜类、薯类等样品中 75 种多氯萘同类物的同位素稀释高分辨气相色谱高分辨质谱法测定，可准确定量分析 25 种多氯萘同类物（使用同位素内标进行定量），分别为 CN2、CN3、CN5、CN6、CN9、CN13、CN27、CN28、CN31、CN36、CN42、CN46、CN48、CN50、CN52、CN53、CN54、CN66、CN67、CN68、CN69、CN70、

CN72、CN73、CN75，可半定量分析其余 50 种多氯萘同类物（使用相同氯取代同类物或类似物质替代内标进行定量）。详见附录 A。

本标准以多氯萘提取内标包含的 CN42、CN27、CN52、CN67、CN64、CN73、CN75 等 7 种同类物为例给出方法检出限，测定下限为检出限的 4 倍，检出限为 0.05 pg~0.86 pg，测定下限为 0.18 pg~3.44 pg，详见附录 B。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB5009.205-2013 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定

HJ916-2017 环境二噁英类监测技术规范

HJ168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ1224-2021 环境空气 有机氯农药的测定高分辨气相色谱-高分辨质谱法

HJ77.4-2008 土壤和沉积物 二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

GB31604.35-2016 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 食品（Foods）

附录(Annex) A 食品指肉类、蛋类、乳制品类、水产类、谷物类、豆类、蔬菜类、薯类等经过烹饪的熟制食品。

3.2 多氯萘（Polychlorinated aphanthalenes, PCNs）

附录(Annex) B 多氯萘是一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的化合物的总称，包括一氯萘、二氯萘、三氯萘、四氯萘、五氯萘、六氯萘、七氯萘、八氯萘，共有 75 种同类物。

4 方法原理

食品样品均质化后，经过冷冻干燥和粉碎后，加入稳定同位素标记的提取内标，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经过浓缩、净化等操作后，向其中加入同位素标记进样内标，采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，采用同位素稀释法定量。其中，CN2、CN3、CN5、CN6、CN9、CN13、CN27、CN28、CN31、CN36、CN42、CN46、CN48、CN50、CN52、CN53、CN54、CN66、CN67、CN68、CN69、CN70、CN72、CN73、CN75等25种同类物可进行准确定量分析，其余50种同类物，由于无法购买商品化标准品，故采用相同氯取代同类物或类似物质替代内标进行半定量分析。

5 干扰和消除

样品中的其他酸性物质、碱性物质、脂肪类物质等可能会干扰测定，选择酸性硅胶、碱性硅胶等进行净化分离，消除干扰。样品中一些与多氯萘性质相似的有机化合物对多氯萘测定的干扰，净化过程中通过碱性氧化铝等进行净化分离，消除干扰。详见 8.3。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为不含目标物的新制备的纯水。

6.1 浓硫酸 (H_2SO_4)：优级纯、质量分数为 98%。

6.2 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

6.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

6.4 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

6.5 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)：色谱纯。

6.6 丙酮 (CH_3COCH_3)：分析纯。

6.7 无水甲醇 (CH_3OH)：分析纯。

6.8 正壬烷 (C_9H_{20})：农残级。

6.9 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

- 6.10 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 6.11 硅藻土：作为加速溶剂提取的分散剂，可直接购买市售商品。使用前需使用提取样品的方法进行预淋洗。
- 6.12 ^{13}C 同位素标记提取内标：浓度为 100 ppb，包含 6 种四氯代至八氯代的 ^{13}C 同位素标记多氯萘同类物，分别为 $^{13}\text{C-CN27}$ 、 $^{13}\text{C-CN42}$ 、 $^{13}\text{C-CN52}$ 、 $^{13}\text{C-CN67}$ 、 $^{13}\text{C-CN73}$ 和 $^{13}\text{C-CN75}$ 。溶剂为正壬烷（6.8），可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.13 ^{13}C 同位素标记进样内标：浓度为 200 ppb，包含一种 ^{13}C 同位素标记的多氯萘同类物， $^{13}\text{C-CN64}$ 。溶剂为正壬烷（6.8），可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.14 多氯萘标准溶液系列：指用正壬烷（6.8）或其他溶剂配制的多氯萘标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度系列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围，包含 5 种及以上质量浓度梯度，包含一氯代到八氯代的多氯萘同类物，由 $^{12}\text{C-CN2}$ 、 $^{12}\text{C-CN3}$ 、 $^{12}\text{C-CN5}$ 、 $^{12}\text{C-CN6}$ 、 $^{12}\text{C-CN9}$ 、 $^{12}\text{C-CN13}$ 、 $^{12}\text{C-CN27}$ 、 $^{12}\text{C-CN28}$ 、 $^{12}\text{C-CN31}$ 、 $^{12}\text{C-CN36}$ 、 $^{12}\text{C-CN42}$ 、 $^{12}\text{C-CN46}$ 、 $^{12}\text{C-CN48}$ 、 $^{12}\text{C-CN50}$ 、 $^{12}\text{C-CN52}$ 、 $^{12}\text{C-CN53}$ 、 $^{12}\text{C-CN54}$ 、 $^{12}\text{C-CN66}$ 、 $^{12}\text{C-CN67}$ 、 $^{12}\text{C-CN68}$ 、 $^{12}\text{C-CN69}$ 、 $^{12}\text{C-CN70}$ 、 $^{12}\text{C-CN72}$ 、 $^{12}\text{C-CN73}$ 、 $^{12}\text{C-CN75}$ 和 $^{13}\text{C-CN27}$ 、 $^{13}\text{C-CN42}$ 、 $^{13}\text{C-CN52}$ 、 $^{13}\text{C-CN64}$ 、 $^{13}\text{C-CN67}$ 、 $^{13}\text{C-CN73}$ 、 $^{13}\text{C-CN75}$ 组成，具体浓度系列参见附录 C。可直接购买市售有证标准溶液，保存时间参见标准溶液证书相关说明。
- 6.15 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:1，体积比）：用二氯甲烷（6.3）和正己烷（6.4）按 1:1 的体积比混合。
- 6.16 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:19，体积比）：用二氯甲烷（6.3）和正己烷（6.4）按 1:19 的体积比混合。
- 6.17 活化硅胶：层析用硅胶，粒径为 100~200 目，使用前置于马弗炉内在 550°C 下烘烤 6 h，冷却至室温后，放入三角瓶中保存于干燥器中备用。
- 6.18 酸性硅胶：质量分数为 44%，取 43 mL 质量分数为 98% 的浓硫酸（6.1）缓慢均匀滴加到 100 g 活化硅胶（6.17）中，每次取约 5 mL（2~3 滴管），逐滴加入活化硅胶后快速振荡摇匀，至均匀无颗粒团聚，放入具塞三角瓶中置

于干燥器中保存。

6.19 碱性硅胶：质量分数为 33%，取 1 g 氢氧化钠（6.2）溶于 25 mL 试验用水中，然后缓慢加入到 50 g 活化硅胶（6.17）中，每次取约 5 mL（2~3 滴管），逐滴加入活化硅胶后快速振荡摇匀，至均匀无颗粒团聚，平衡 0.5 h 后可用，或转至具塞三角瓶中置于干燥器中保存。

6.20 碱性氧化铝：使用前将碱性氧化铝置于干净坩埚中，置于马弗炉内在 660 ℃ 下烘烤 6~7 小时，待温度冷却到 150 ℃ 时，转移到干燥器中冷却，待完全冷却至室温后，装在具塞三角瓶中置于干燥器保存。

6.21 无水硫酸钠（NaSO₄）：优纯级，使用前将无水硫酸钠置干净坩埚中，置于马弗炉内 600℃ 下烘烤 6 h 以上，冷却至室温后，装入磨口玻璃瓶中置于干燥器内保存。

6.22 石英棉：1~3 um 石英纤维棉，在马弗炉中 450 ℃ 下烘烤 4h，冷却至室温后密封保存。

6.23 C₁₈ 固相萃取小柱：规格为 6cc/1 g。

7 仪器和设备

7.1 分析仪器

7.1.1 高分辨气相色谱仪

7.1.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，最高使用温度不低于 280 ℃。

7.1.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，在 50~350 ℃ 范围可调节。

7.1.1.3 色谱柱：60 m×0.25 mm×0.25 μm，非极性苯基芳基聚合物气相色谱柱或其他等效毛细管色谱柱。

7.1.1.4 载气：高纯度氦气（6.9）。

7.1.2 高分辨质谱仪

7.1.2.1 具有气质联机接口。

7.1.2.2 具有电子轰击离子源，电子能量可在 25~70V 范围调节。

7.1.2.3 具有选择离子监测功能，并使用锁定质量模式（Lock mass）进行质量校正。

7.1.2.4 动态分辨率大于 10000（10%峰谷定义）并至少可以稳定 24h 以上。

7.1.2.5 高分辨状态下能够 1 秒内重复监测 12 个选择离子。

7.1.2.6 质谱仪数据处理系统：能够实时采集、记录及时存储质谱数据。

7.2 前处理装置

7.2.1 样品提取装置：加速溶剂萃取仪，具有加热、加压等功能，加热温度、萃取时间、萃取压力等参数可调节，或其他性能相当提取装置。

7.2.2 净化装置：酸性硅胶柱、复合硅胶柱、碱性氧化铝柱、C₁₈ 固相萃取小柱，详见 8.3。可购买同等性能的商品柱替代。

7.2.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮气浓缩仪。或其他性能相当浓缩装置。

7.2.4 冷冻干燥机：具有真空及冷冻干燥功能。或其他性能相当装置。

7.2.5 玻璃器皿：填充柱、鸡心瓶、储液器等。所有的玻璃器皿在使用前均需用自来水清洗，去离子水冲洗，置于烘箱中在 120℃ 下烘干，再依次用无水甲醇（6.7）、丙酮（6.6）和二氯甲烷（6.3）分别润洗 3 次。

7.2.6 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

8.1.1 食品样品根据研究目标及需求确定采样方案和采样标准进行采集，现场采集的样品用避光材料如铝箔、棕色玻璃瓶等包装，置冷冻箱中运输到实验室，-20℃ 以下低温保存。

8.1.2 液体或固体样品，如水产类、肉类、蛋类、乳制品类等经过匀浆使其均质化后可使用冷冻干燥或无水硫酸钠干燥并混匀。

8.2 试样制备

8.2.1 加速溶剂萃取

8.2.1.1 提取前将萃取池以正己烷：二氯甲烷混合溶液（1:1，体积比）进行清洗。

8.2.1.2 将下列（8.2.1.2.1-8.2.1.2.3）预处理好的样品装入萃取池中。萃取池中应预先放入滤膜。在萃取池中加入 10 μL ¹³C 同位素标记提取内标（6.12），密闭后，放于萃取仪上进行萃取，加速溶剂萃取仪提取温度为 120℃，静态提取时间

为 15 min，加热时间为 6 min，提取溶剂为正己烷和二氯甲烷等比例的混合溶液，溶剂提取量为 70%，循环次数为 3 次，吹扫捕集时间为 100 s。每个样品所对应的硅藻土用量取决于所应用的萃取池体积和所称取的该样品研磨后的体积。

8.2.1.2.1 水产类、肉类、蛋类等含水量较高的样品：称取 50 g~200 g 样品（精确到 0.001 g）经过冷冻干燥后，准确称重，计算含水量。根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.2.2 液体乳制品：称取 80 g~100 g 样品（精确到 0.001 g）经过冷冻干燥后，准确称重，计算含水量。根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.2.3 干燥样品：研磨成粉后，根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置于研钵中，加入硅藻土混匀。

8.2.1.3 加速溶剂萃取后，将提取液转移至鸡心瓶中，旋转蒸发至近干，浓缩方法参见 8.4。

8.2.1.4 鸡心瓶中的残留物用少量正己烷（6.4）溶解以备下一步净化。

8.2.2 测定脂肪含量

8.2.2.1 水产类、肉类、蛋类、乳制品类等脂肪含量较高的样品如需报告脂肪含量，应测定脂肪含量。

8.2.2.2 脂肪含量的测定：浓缩前准确称重鸡心瓶，待将溶剂浓缩至近干后置于通风橱风干至恒重后，再次准确称重鸡心瓶，两次称重结果差值为试样的脂肪量。

8.3 试样净化

8.3.1 除脂（适用于脂肪含量较高的样品）

8.3.1.1 测完脂肪含量后，在鸡心瓶中加入 60 mL 正己烷（6.4），手动摇晃至脂质溶解。加入 20 g 44% 酸性硅胶，置于旋转蒸发仪，常压 55 °C 旋转加热 20 min，然后静置 8~10 min。

8.3.1.2 将上清液转移至鸡心瓶，用 20 mL 正己烷（6.4）润洗瓶中酸性硅胶，重复 3 次，润洗液合并至鸡心瓶中，旋转蒸发浓缩至 1~2 mL，然后进行净化流程。

8.3.2 酸性硅胶柱净化

8.3.2.1 取规格为 30.0 cm×15.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、1 g 活化硅胶、8 g 44% 酸性硅胶，1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.2.2 用 70 mL 正己烷（6.4）预淋洗层析柱，上样，润洗 3 次，用 90 mL 正己烷（6.4）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.3 C₁₈ 固相萃取小柱（适用于脂肪含量较高的样品）

8.3.3.1 适用于肉类、水产类、蛋类、乳制品类等脂肪含量较高的样品，建议在复合柱净化前，先使用 C₁₈ 固相萃取小柱（6.23）进行净化。

8.3.3.2 使用 5 mL 乙腈（6.5）预淋洗柱子，样品经酸性硅胶柱净化后，将洗脱液旋蒸至 1~2 mL，氮吹至近干后使用 1~2 mL 乙腈（6.5）进行溶剂置换后上样，用 15 mL 乙腈（6.5）洗脱接收。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.4 复合硅胶柱

8.3.4.1 取规格为 30.0 cm×15.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、1 g 活化硅胶、2 g 硝酸银硅胶、1 g 活化硅胶、3 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、8 g 44% 酸性硅胶，1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.4.2 用 70 mL 正己烷（6.4）预淋洗，上样，润洗 3 次，用 90 mL 正己烷（6.4）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.3.5 碱性氧化铝柱

8.3.5.1 取规格为 20.0 cm×8.0 mm 内径玻璃柱，自下至上依次填充：适量玻璃棉、8 g 碱性氧化铝、1 g 活化硅胶、约 1~2 cm 高无水硫酸钠。

8.3.5.2 用 60 mL 正己烷（6.4）湿法装柱，上样，润洗 3 次，用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液（1:19，体积比）洗脱。将洗脱液旋转蒸发至 1~2 mL。

8.4 试样浓缩

8.4.1 将水浴锅预热，将装有 100 mL 正己烷：二氯甲烷（1:1，体积比）的鸡心瓶连接到旋转蒸发器，预先将提取溶剂浓缩，以清洗旋转蒸发器系统。

8.4.3 将装有样品提取液或洗脱液的鸡心瓶连接到旋转蒸发器，缓慢抽真空，浓缩至 1~2 mL，调节转速和旋转水浴温度，使浓缩在 15~20 min 内完成。

8.4.3 将用旋转蒸发器浓缩后的洗脱液转入氮吹管内，再用氮吹仪将洗脱液吹至 20 μL 左右。

8.4.4 添加 5 μL ^{13}C 同位素标记进样内标 (6.13)，然后进行仪器分析。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 高分辨气相色谱条件

采用无分流进样方式；载气为高纯氦气 ($\geq 99.999\%$)；恒流模式；进样量为 1 μL ；色谱柱为规格为 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ；进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ ；载气流速为 1 mL/min；程序升温条件为 80 $^{\circ}\text{C}$ 保留 2 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 180 $^{\circ}\text{C}$ ，保留 1 min，然后再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 280 $^{\circ}\text{C}$ 保留 2 min，最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 290 $^{\circ}\text{C}$ ，保留 5 min。

9.1.2 高分辨质谱条件

电离方式为电子轰击；测定时采用的质谱调谐参数为分辨率 >10000 ；离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ；电子能量为 45 eV；传输线温度为 290 $^{\circ}\text{C}$ ；参比物质选用全氟煤油 (6.23)；为了保证定量的准确性，质谱的分辨率应调谐至 10000 左右；质谱获取方式为选择离子模式；多氯萘的选择离子碎片参数详见附录 D 表 D.1。

9.2 标准曲线的建立

9.2.1 测定标准溶液

分别取多氯萘标准溶液系列 (6.14)，参考附录 C，按测定条件 (9.1) 由低浓度到高浓度依次进行测定。

9.2.2 确认峰面积强度比

各同类物两个检测离子的峰面积强度比应与通过氯原子同位素丰度比推算的理论离子强度比一致，变化幅度不能超过 $\pm 15\%$ 。多氯萘检测的碎片理论丰度以及允许范围见附录 D 表 D.2。

9.2.3 建立标准曲线

用标准物质与相应内标物质的峰面积之比和标准溶液中标准物质与内标物质的浓度之比来建立校准曲线。

9.3 试样测定

9.3.1 确认标准曲线

对建立标准曲线所使用的标准溶液进行测定, 计算各同类物的相对响应因子 (Relative response factors, RRFs), 计算方法详见 9.6.1。与建立校准曲线时得到的 RRFs 加以比较, 测定结果变化应在 $\pm 35\%$ 以内, 否则应查找原因, 重新测定。

9.3.2 实际试样测定

将按照 8.1~8.4 处理好的分析样品和试剂空白, 按照分析步骤进行测定, 得到多氯萘各监测离子的色谱图。

9.4 色谱峰检出

9.4.1 确认进样内标

分析样品中进样内标的峰面积应为标准溶液中进样内标的峰面积的 70% 以上, 否则应查找原因, 重新测定。

9.4.2 色谱峰检出

在色谱图上, 高度为基线振幅 3 倍以上的色谱峰视为有效峰。在峰的附近 (半高宽的 10 倍以内) 测量噪声, 测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N , 一般经验认为噪声最大值和最小值的差约为噪声值标准偏差的 5 倍, 因此也可以取噪声最大值和最小值之差的 $2/5$ 作为噪声值 N 。以噪声中线为基准, 到峰顶的高度为峰高 (信号 S)。对信噪比 $S/N=3$ 以上的色谱峰进行定性和定量。

9.5 定性分析

根据多氯萘与其碳同位素标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比级丰度定性。多氯萘同类物的两个监测离子在指定保留时间窗口同时存在, 且离子丰度比与理论离子丰度比一致, 相对偏差小于 15%, 同时满足上述条件的色谱峰可定性为多氯萘。一氯萘至八氯萘的色谱图参考示例详见附录 E。

9.6 定量分析

9.6.1 相对响应因子的计算

提取内标的相对响应因子 (RRF_{CS}) 按照公式 (1) 计算。

$$RRF_{CS} = \frac{(A1_S + A2_S)Q_{CS}}{(A1_{CS} + A2_{CS})Q_S} \quad (1)$$

式中： RRF_{cs} 为提取内标的相对响应因子；

$A1s$ 和 $A2s$ 为校准标准溶液中目标化合物的定量和定性离子的峰面积；

$A1cs$ 和 $A2cs$ 为校准标准溶液中提取内标的定量和定性离子峰面积；

Q_{cs} 为校准标准溶液中提取内标的质量，ng；

Q_s 为校准标准溶液中目标化合物的质量，ng。

进样内标的相对响应因子（ RRF_{rs} ）按照公式（2）计算。

$$RRF_{rs} = \frac{(A1_{cs}+A2_{cs})Q_{rs}}{(A1_{rs}+A2_{rs})Q_{cs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} 为进样内标的相对响应因子；

$A1cs$ 和 $A2cs$ 为校准标准溶液中提取内标的定量和定性离子峰面积；

$A1rs$ 和 $A2rs$ 为校准标准溶液中进样内标的定量和定性离子峰面积；

Q_{rs} 为校准标准溶液中进样内标的质量，ng；

Q_{cs} 为校准标准溶液中提取内标的质量，ng。

9.6.2 提取内标回收率的计算

提取内标回收率按照公式（3）计算。

$$R_c \% = \frac{(A1_{csi}+A2_{csi})}{(A1_{rs}+A2_{rs})} \times \frac{Q_{rs}}{Ave.RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (3)$$

式中： R_c 为试样中提取内标 i 的回收率；

$A1_{csi}$ 和 $A2_{csi}$ 为试样中提取内标 i 的定量和定性离子的峰面积；

$A1rs$ 和 $A2rs$ 为试样中进样内标 i 定量和定性离子峰面积；

Q_{rs} 为试样中进样内标的质量，ng；

Q_{csi} 为试样中提取内标 i 的质量，ng；

$Ave. RRF_{rs}$ 为进样内标的平均相对响应因子。

9.6.3 目标化合物质量计算

试样中被检出的多氯萘同类物的质量按照公式（4）计算。

$$Q_i = \frac{(A1_i+A2_i)}{(A1_{csi}+A2_{csi})} \times \frac{Q_{csi}}{Ave.RRF_{cs}} \quad (4)$$

式中： Q_i 为试样中多氯萘同类物 i 质量，ng；

A_{1i} 和 A_{2i} 多氯萘同类物 i 的定量和定性离子的峰面积；

A_{1csi} 和 A_{2csi} 为相应提取内标 i 的定量和定性离子的峰面积

Q_{csi} 为相应提取内标 i 的质量，ng；

Ave. RRF_{cs} 为提取内标的平均相对响应因子。

9.6.4 食品样品中目标化合物含量计算

食品样品中多氯萘同类物 i 的含量按照公式（5）计算。

$$C_i = \frac{Q_i}{M} \quad (5)$$

式中： C 为食品样品中多氯萘同类物 i 含量，ng/g；

Q_i 为食品样品中多氯萘同类物 i 质量，ng；

M 为食品样品质量，g。

9.7 结果表示

测定结果（质量）小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 精密度

本标准选取了 3 家实验室，分别对同一个蔬菜样品和同一个肉类样品按全程序进行 6 次平行测定，分别计算样品中目标物含量测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，以提取内标包含的 7 种同类物为例，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）相关要求，计算实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差。蔬菜类样品的实验室内相对标准偏差为 3.1~40.1%，实验室间相对标准偏差为 3.0~25.7%，提取内标回收率范围为 50.1~127.3%。肉类样品的实验室内相对标准偏差为 2.2~37.3%，实验室间相对标准偏差为 14.9~59.2%，提取内标回收率范围为 46.5~98.3%，详见附录 F。

11 质量保证与质量控制

11.1 实验室空白

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个实验室空白，空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 全程序空白

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个全程序空白，全程序空白测定结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新采样分析直至合格之后方可测定样品。

11.3 标准曲线校正

标准曲线至少包含 5 个非零浓度点，每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个），应测定一个标准曲线的中间浓度点，其测定结果与标准浓度值相对误差应在 $\pm 15\%$ 之内。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

11.4 检查灵敏度变化

选择低浓度的标准溶液，按一定周期测定其 RRFs，与建立校准曲线时的 RRFs 的变化应不超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定。

11.5 检查保留时间变化

若保留时间在一天之内的变动在 $\pm 5\%$ 以上，或者相对于内标物质的相对保留时间变动在 $\pm 2\%$ 以上，应查找原因，重新测定。

11.6 内标回收率

多氯萘提取内标的回收率范围应在 $30\% \sim 135\%$ ，否则须查明原因，直至回收率满足要求才能进行样品测定。每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定一个基体加标样品，否则须查明原因，直至回收率满足要求才能进行样品测定。

12 废物处理

实验过程中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

13 注意事项

13.1 分析人员应熟练掌握多氯萘分析操作流程，并接受相关专业的培训。

13.2 实验室应具备常规安全保护措施，确保实验过程的安全性。

13.3 旋转蒸发过程中避免蒸干，氮吹的过程注意控制好流速避免溅出。

六、应用案例分析

本项目对我国第6次中国总膳食研究中8类膳食样品（谷类、豆类、薯类、肉类、蛋类、水产、乳类、蔬菜）中75种PCNs进行了测定。动物性样品和植物性样品中检出率均很高，具体见表3。总体上，75种PCNs同类物在膳食样品中的检出率均较高。以75种PCNs浓度之和（ \sum PCNs）表示膳食样品污染水平，不同膳食样品间以及来自不同地区的同种类样品间的污染水平存在极大差别，具体见表4和图3。肉类样品中含量最高，为49.2-174.1 pg/g(平均值92.0 pg/g)显著高于其他类样品（ $p < 0.05$ ），次之为蛋类和水产类，分别为7.6-159.0 pg/g(平均值31.4 pg/g)和11.1-138.6 pg/g(平均值27.2 pg/g)，谷类和蔬菜类中含量最低，分别为2.0-17.9 pg/g(平均值7.6 pg/g)和2.5-23.6 pg/g(平均值12.1 pg/g)。

表3 膳食样品中PCNs各组分检出率

多氯萘同类物	水产类	肉类	蛋类	乳类	豆类	谷类	蔬菜类	薯类
CN2	100%	67%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
CN1	100%	67%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
CN4	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
CN5CN7	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
CN6CN12	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
CN11CN8	100%	100%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN3	100%	100%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN10	100%	100%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN9	50%	21%	33%	0%	38%	4%	13%	38%
CN20	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN19	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	92%
CN21	100%	96%	96%	100%	96%	100%	100%	96%
CN24CN14	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN15	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	96%

多氯萘同类物	水产 类	肉类	蛋类	乳类	豆类	谷类	蔬菜类	薯类
CN16	100%	96%	96%	100%	100%	100%	92%	96%
CN17CN25CN26	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN13	100%	96%	96%	100%	100%	100%	100%	96%
CN22	100%	100%	92%	96%	96%	100%	96%	88%
CN23	100%	100%	96%	100%	96%	100%	100%	96%
CN18	46%	100%	88%	63%	96%	29%	100%	79%
CN42	100%	100%	100%	92%	100%	83%	96%	83%
CN37CN33CN34	100%	100%	96%	100%	96%	100%	100%	96%
CN44CN47	100%	100%	96%	100%	92%	100%	92%	92%
CN45CN36	100%	96%	96%	100%	100%	100%	96%	96%
CN28CN43	100%	96%	88%	100%	88%	100%	96%	100%
CN29	100%	92%	83%	92%	83%	96%	83%	79%
CN27CN30	100%	96%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
CN39	100%	96%	92%	96%	92%	100%	96%	92%
CN32	92%	92%	79%	88%	92%	96%	100%	96%
CN35	100%	92%	92%	92%	75%	100%	75%	92%
CN48	75%	88%	79%	63%	67%	58%	58%	71%
CN38CN40	100%	96%	96%	92%	92%	96%	88%	92%
CN46	75%	92%	75%	67%	88%	79%	75%	92%
CN31	54%	88%	92%	38%	75%	54%	71%	79%
CN41	63%	92%	88%	29%	88%	42%	71%	71%
CN52CN60	100%	100%	100%	96%	96%	100%	96%	88%
CN58	75%	100%	92%	71%	71%	33%	92%	71%
CN61	96%	96%	83%	79%	75%	75%	83%	75%
CN50	96%	96%	96%	75%	71%	100%	79%	83%
CN51	100%	92%	88%	83%	79%	83%	83%	83%
CN54	71%	92%	92%	46%	71%	63%	63%	71%

多氯萘同类物	水产 类	肉类	蛋类	乳类	豆类	谷类	蔬菜类	薯类
CN57	75%	96%	100%	71%	83%	50%	58%	58%
CN62	83%	96%	88%	63%	83%	67%	67%	67%
CN53	88%	96%	79%	58%	83%	79%	58%	88%
CN55	42%	83%	88%	33%	58%	46%	71%	75%
CN59	79%	88%	92%	63%	79%	75%	67%	63%
CN49	58%	83%	79%	58%	67%	67%	63%	63%
CN56	29%	79%	83%	54%	79%	33%	71%	71%
CN66CN67	79%	100%	100%	100%	92%	92%	92%	96%
CN64CN68	38%	92%	83%	46%	75%	88%	67%	83%
CN69	21%	83%	83%	58%	71%	42%	67%	71%
CN71CN72	38%	79%	75%	42%	75%	71%	58%	67%
CN63	50%	79%	71%	38%	63%	63%	54%	63%
CN65CN70	29%	79%	67%	21%	46%	63%	54%	71%
CN73	46%	42%	88%	96%	100%	100%	92%	92%
CN74	42%	38%	88%	96%	88%	96%	79%	75%
CN75	58%	46%	83%	100%	92%	88%	92%	96%

表 4 第 6 次全国总膳食研究膳食样品中 PCNs 含量 (pg/g, 湿重)

省份	Fish	Meat	Egg	Milk	Legume	Cereal	Vegetable	Potato
北京	18.6	146.3	26.4	12.1	12.0	8.3	10.9	4.5
福建	25.3	58.7	55.0	32.7	17.1	15.6	15.2	6.0
甘肃	12.2	121.7	33.5	22.9	22.9	9.5	11.9	7.4
广东	138.6	117.4	10.8	14.9	10.1	2.0	12.7	4.7
广西	15.6	78.9	24.9	22.2	10.3	5.7	13.1	8.5
贵州	14.1	67.0	12.1	19.5	29.0	5.8	18.0	14.3
河北	21.7	57.6	27.3	13.2	11.6	7.3	17.2	7.0
河南	12.6	50.6	10.5	30.6	17.5	9.1	7.8	47.2

省份	Fish	Meat	Egg	Milk	Legume	Cereal	Vegetable	Potato
黑龙江	19.9	169.2	12.6	11.4	15.0	8.0	9.1	12.0
湖北	60.2	106.1	24.5	22.9	22.6	8.4	17.7	8.2
湖南	20.5	89.0	7.6	31.2	23.2	7.7	15.8	19.7
吉林	16.2	90.9	51.6	24.8	24.3	7.9	4.1	4.7
江苏	18.8	79.0	7.7	31.2	20.2	8.8	15.4	22.2
江西	18.9	49.2	45.5	17.5	11.9	6.4	15.9	7.8
辽宁	30.8	50.1	159.0	30.8	26.1	10.2	11.8	7.2
内蒙古	23.0	103.2	68.8	51.7	25.5	17.9	23.6	5.1
宁夏	12.4	69.9	22.3	14.3	12.2	5.2	8.1	6.3
青海	13.6	60.3	24.5	11.6	10.9	6.4	2.5	8.1
山东	17.0	102.2	14.7	11.7	10.8	3.4	5.7	1.6
山西	11.1	174.1	17.5	8.5	11.8	3.2	11.2	4.7
陕西	20.7	50.5	14.4	29.6	14.3	4.3	14.8	4.1
上海	28.7	78.8	28.3	24.2	20.1	10.7	15.8	14.9
四川	58.6	143.4	10.8	31.4	8.2	2.5	6.5	3.7
浙江	23.2	94.4	43.6	11.2	15.9	9.4	6.3	7.0

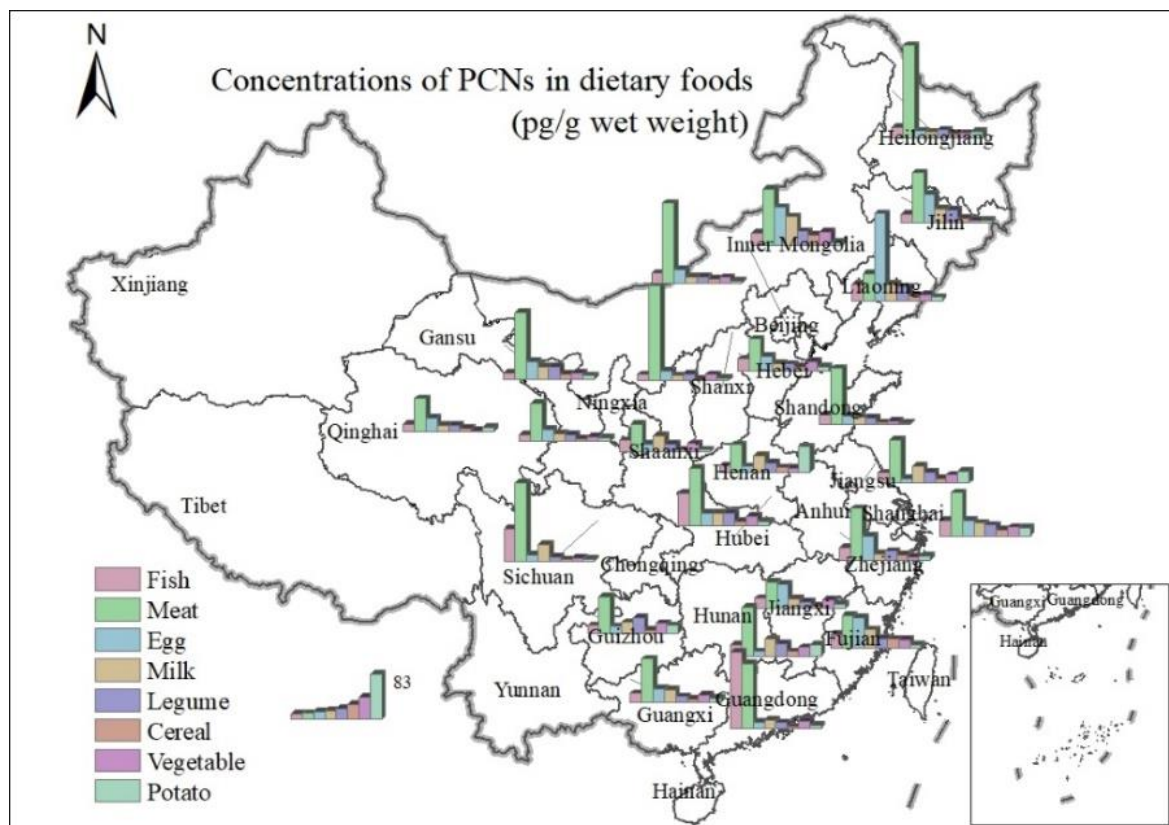


图3 第6次全国总膳食研究膳食样品中PCNs含量

八、参考文献

- Ba, T., Zheng, M.H., Zhang, B., Liu, W.B., Su, G.J., Liu, G.R., Xiao, K., 2010. Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2441-2446.
- Bidleman, T.F., Helm, P.A., Braune, B.M., Gabrielsen, G.W., 2010. Polychlorinated naphthalenes in polar environments - A review. *Sci. Total Environ.* 408, 2919-2935.
- Fernandes, A., Mortimer, D., Gem, M., Smith, F., Rose, M., Penton, S., Carr, M., 2010. Polychlorinated Naphthalenes (PCNs): Congener Specific Analysis, Occurrence in Food, and Dietary Exposure in the UK. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3533-3538.
- Guo, L., 2008. Studies on Some Sources of Polychlorinated Naphthalenes and its Distributions in Typical Areas in China. Ph.D thesis, Graduate University of Chinese Academy of Sciences.

- Guo, L., Ba, T., Zheng, M., 2009. Study of Sources and Distribution Characteristics of Polychlorinated Naphthalenes. *Progress in Chemistry* 21, 377-388.
- Guo, L., Zhang, B., Xiao, K., Zhang, Q.H., Zheng, M.H., 2008. Levels and distributions of polychlorinated naphthalenes in sewage sludge of urban wastewater treatment plants. *Chin. Sci. Bull.* 53, 508-513.
- Helm, P.A., Gewurtz, S.B., Whittle, D.M., Marvin, C.H., Fisk, A.T., Tomy, G.T., 2008. Occurrence and biomagnification of polychlorinated naphthalenes and non- and mono-ortho PCBs in Lake Ontario sediment and biota. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1024-1031.
- Helm, P.A., Jantunen, L.M., Ridal, J., Bidleman, T.F., 2003. Spatial distribution of polychlorinated naphthalenes in air over the great lakes and air-water gas exchange in Lake Ontario. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 1937-1944.
- Hu, J.C., Zheng, M.H., Liu, W.B., Li, C.L., Nie, Z.Q., Liu, G.R., Zhang, B., Xiao, K., Gao, L.R., 2012. Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators. *Environmental Science Pollution Research*, Doi: 10.1007/s11356-11012-11218-11350.
- Liu, G.R., Cai, M.W., Zheng, M.H., Nie, Z.Q., Liu, W.B., Lv, P., Su, G.J., Gao, L.R., Xiao, K., 2011a. Levels and Profiles of Unintentionally Produced Persistent Organic Pollutants in Surface Soils from Shanxi Province, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 86, 535-538.
- Liu, G.R., Zheng, M.H., Du, B., Nie, Z.Q., Zhang, B., Hu, J.C., Xiao, K., 2012a. Identification and characterization of the atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from electric arc furnaces. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 3645-3650.
- Liu, G.R., Zheng, M.H., Du, B., Nie, Z.Q., Zhang, B., Liu, W.B., Li, C., Hu, J.C., 2012b. Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes. *Chemosphere* 89, 467-472.
- Liu, G.R., Zheng, M.H., Lv, P., Liu, W.B., Wang, C.Z., Zhang, B., Xiao, K., 2010. Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from coking industries. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8156-8161.

Liu, G.R., Zheng, M.H., Nie, Z.Q., Li, C., Zhang, B., Liu, W.B., Hu, J.C., 2011b. Charactering the emission of polychlorinated naphthalenes from cement kiln. *Organohalogen Compd.* 73, 62-65.

刘国瑞, 郑明辉, 胡吉成, 刘文彬, 王美, 姜晓旭, 高丽荣, 聂志强, 典型工业过程中产生的多氯萘与二口恶英类的相关性. *科学通报*, 0-0.

刘国瑞, 郑明辉, 2013. 非故意产生的持久性有机污染物的生成和排放研究进展. *中国科学 化学* 43, 265-278.

刘芷彤, 刘国瑞, 郑明辉, 高丽荣, 2013a. 多氯萘的来源及环境污染特征研究. *中国科学 化学* 43, 279-290.

刘芷彤, 张兵, 王雯雯, 刘国瑞, 高丽荣, 郑明辉, 2013b. 同位素稀释气相色谱/三重四极串联质谱法分析环境样品中的多氯萘. *色谱* 31, 878-884.